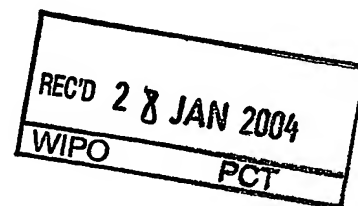


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 61 161.0

Anmeldetag: 20. Dezember 2002

Anmelder/Inhaber: Degussa AG, Düsseldorf/DE

Bezeichnung: Umhüllte Persauerstoffverbindungen mit kontrollierter Freisetzung, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

IPC: C 11 D 3/395

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 15. Oktober 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Feust

**Umhüllte Persauerstoffverbindungen mit kontrollierter
Freisetzung, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre
Verwendung**

Beschreibung:

- 5 Die Erfindung betrifft umhüllte Persauerstoffverbindungen, insbesondere umhüllte Natriumpercarbonatpartikel, mit mindestens zwei Hüllschichten, welche sowohl eine hohe Aktivsauerstoffstabilität in Gegenwart von Waschmittelbestandteilen, als auch eine kontrollierte
- 10 Freisetzung, insbesondere verzögerte Freisetzung von Natriumpercarbonat in wässriger Phase, ausweisen.

- Ein weiterer Gegenstand betrifft ein Verfahren zur Herstellung gattungsgemäßer umhüllter Partikel, wie
- 15 umhüllter Natriumpercarbonatpartikel, wobei es unter Konstanthaltung der Hüllmenge möglich ist, umhüllte Partikel mit unterschiedlicher Lösezeit zu erhalten.

- Ein weiterer Gegenstand richtet sich auf die Verwendung der
- 20 umhüllten Persauerstoffverbindungen, insbesondere umhüllten Natriumpercarbonatpartikel, als Bleichkomponente in Wasch-, Bleich- und Reinigungsmitteln, insbesondere solchen, welche eine verzögerte Freisetzung des Aktivsauerstoffes (O_A) in wässriger Phase erfordern.

25

- Unter „Persauerstoffverbindungen“ sind in dieser Anmeldung solche partikelförmige Stoffe zu verstehen, die in wässriger Phase Aktivsauerstoff freisetzen. Beispiele sind Percarbonate, Perborate, Persulfate, Perphosphate,
- 30 Persilikate sowie feste Peroxycarbonsäuren:

Unter den teilchenförmigen Persauerstoffverbindungen nimmt heute Natriumpercarbonat eine herausragende Stellung ein, weshalb sich nachfolgende Ausführungen im wesentlichen auf Natriumpercarbonat richten.

5

Natriumpercarbonat ($2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$) findet als Aktivsauerstoffkomponente in Wasch-, Bleich- und Reinigungsmitteln Verwendung. Aufgrund der ungenügenden Lagerstabilität des Natriumpercarbonats in warm-feuchter Umgebung sowie in Gegenwart verschiedener Wasch- und Reinigungskomponenten, insbesondere silikatischen Buildern, muss Natriumpercarbonat gegen den Verlust an Aktivsauerstoff (O_a) stabilisiert werden. Ein wesentliches Prinzip zur Stabilisierung besteht darin, die Natriumpercarbonatteilchen mit einer ein- oder mehrschichtigen Hülle, wobei jede Hüllschicht ein oder mehrere anorganische und/oder organische Hüllkomponenten enthält, zu umgeben.

10

15

20

25

30

Feste Waschmittel, wie sie für die Textilbleiche im Haushalt und im Gewerbe verwendet werden, enthalten außer oberflächenaktiven Mitteln und anorganischen und/oder organischen Buildern und einem Bleichmittel, wie insbesondere Natriumpercarbonat, in vielen Fällen ein Enzym. Auf den Einsatz von Enzymen wird, in Universalwaschmitteln kaum verzichtet, da mit deren Hilfe die Entfernung verschiedener Schutzbestandteile von Textilien, auch bei niedrigen Temperaturen, schnell und schonend erreicht werden kann. Besonders weit verbreitet ist der Einsatz von Proteasen zur Entfernung von eiweißhaltigen Verschmutzungen, doch kommen zunehmend auch andere Enzyme, wie Lipasen, Amylasen, Zellulasen und Cutinasen in Gebrauch, denen jeweils andere spezifische Aufgaben zugeordnet sind.

Bei enzymhaltigen Waschmitteln wirkt sich die gute Löslichkeit des Natriumpercarbonats oft als Nachteil aus, da in der Waschlauge bereits kurz nach dem Start des
5 Waschprozesses hohe Konzentrationen an Aktivsauerstoff zur Verfügung stehen, die die Wirkung einer Reihe von Enzymen, darunter in besonderer Weise auch jene der Proteasen, beeinträchtigen können. Demgemäß wurde für enzymhaltige Systeme ein Natriumpercarbonat mit verzögerter Freisetzung
10 des Aktivsauerstoffs gefordert.

Gemäß GB 174,891 werden Aktivsauerstoffverbindungen, und hierzu zählt auch Natriumpercarbonat, zwecks Erhöhung der O_a -Stabilität mit einer Wasserglaslösung besprüht und
15 getrocknet. Wasserglas, also ein Gemisch von Alkalimetallsilikaten, ist auch Hüllkomponente in Vergleichsbeispielen im Verfahren gemäß DE-OS 26 22 610. Hierbei wird eine Wasserglaslösung mit einem Modul (SiO_2 zu Na_2O) von 3,3 und einer Feststoffkonzentration von 27,5 %
20 eingesetzt. Es zeigte sich allerdings, dass Alkalimetallsilikate selbst dann nicht in ausreichender Menge stabilisierend wirken, wenn eine dicke Hüllschicht auf die Natriumpercarbonatpartikel aufgebracht wird.

25 Eine bessere Stabilisierung lässt sich gemäß DE-OS 24 17 572 durch die Verwendung gemischter anorganischer Salze, wie eine Kombination aus Natriumsulfat und Natriumcarbonat, erzielen. Gemäß DE-OS 26 22 610 wird eine weitere Verbesserung dadurch erzielt, dass zusätzlich ein
30 Alkalimetallsilikat als dritte Komponente in die Umhüllung eingesetzt wird. Die beschriebenen Produkte erwiesen sich als rasch löslich.

Gemäß US-Patent 4,325,933 ist auch Magnesiumsulfat als Hüllkomponente geeignet. Wie aus der WO 95/02555 und EP-A 0 623 553 hervorgeht, erfüllte Magnesiumsulfat als alleinige Hüllkomponente die damals an Natriumpercarbonat gestellten Stabilitätsanforderungen noch nicht. Demgemäß enthält die Umhüllung der in den beiden letztgenannten Dokumenten beschriebenen Natriumpercarbonatpartikel zusätzlich zu Magnesiumsulfat oder einem Magnesiumsalz einer Carbonsäure zusätzlich ein Alkalimetallsalz aus der Reihe der Alkalimetallcarbonate, Alkalimetallbicarbonate und Alkalimetallsulfate und als dritte Komponente ein Alkalimetallsilikat, wobei die Hüllkomponenten in einer oder in mehreren Schichten angeordnet sein können.

Im Verfahren gemäß WO 95/02555 wurde zur Herstellung einer separaten Alkalimetallsilikatschicht eine Wasserglaslösung mit einem Modul von 3,5 und einer hohen Konzentration, nämlich 37 °Bé, verwendet. Zur Herstellung von Hüllschichten, welche neben Natriumsilikat zusätzlich Natriumcarbonat enthielten, kamen Lösungen zur Anwendung, deren Gehalt an Alkalimetallsilikat niedriger lag. Eine Anregung, wonach die Alkalimetallsilikatkonzentration der zu versprühenden Lösung einen Einfluss auf die Lösezeit des damit umhüllten Natriumpercarbonats haben könnte, lässt sich weder diesem noch den zuvor zitierten Dokumenten entnehmen.

Aus der EP 0 623 553 A1 folgt, dass die Lösegeschwindigkeit von umhüllten Natriumpercarbonatpartikeln mit zunehmender Menge an Natriumsilikat abnimmt - bei einer Hüllschicht von 1,5 Gew.-% Natriumsilikat wurde die Lösezeit mit 3,5 Minuten, bei einer Hüllschicht von 12,5 Gew.-% Natriumsilikat und einer darüber liegenden dünnen Magnesiumsulfatschicht (1,5 Gew.-%) mit 9,0 Minuten angegeben. Zur Herstellung der ersten, also innersten Schicht, kam hierbei eine Wasserglaslösung mit 2 % SiO₂ zur

Anwendung, wobei der Modul allerdings nicht offenbart wurde.

Die WO 97/19890 lehrt, dass Natriumpercarbonat mit einer
5 einzigen Hüllschicht aus im wesentlichen Natriumsulfat dann
eine ausreichende Aktivsauerstoffstabilität aufweist, wenn
das Kernmaterial durch Wirbelschicht-Sprühgranulation
erzeugt wurde. Der dichte Kornaufbau führte zwar zu einer
etwas geringeren Lösegeschwindigkeit, jedoch reichte diese,
10 wie inzwischen gefunden wurde, nicht aus, um eine
Desaktivierung von Enzymen ausreichend zu verhindern.

Um die desaktivierende Wirkung von Bleichmitteln gegenüber
Enzymen zu mindern, wurde in der WO 96/23354 vorgeschlagen,
15 ein Waschmittel derart zu compoundieren, dass unter
Standardbedingungen mehr als 80 Gew.-% des Waschmittels,
aber weniger als 70 Gew.-% des Natriumpercarbonats in
Lösung gehen. Eingesetzt wird ein umhülltes
Natriumpercarbonat, wobei es sich bei der Umhüllung
20 beispielsweise um niedrig schmelzende organische Substanzen
handelt, oder ein durch Wirbelschicht-Sprühgranulation
hergestelltes Natriumpercarbonat, dessen
Lösegeschwindigkeit geringer ist als jene eines durch
konventionelle Kristallisation erzeugten
25 Natriumpercarbonats. In der Praxis erwiesen sich diese
Systeme wegen unzureichender Verzögerung der O_2 -Freisetzung
und/oder anderer Probleme als nicht völlig befriedigend.

Auch in den Waschmitteln gemäß WO 97/45524, welche einen
30 oberflächenaktiven kationischen Ester und ein
Alkalinitätssystem umfassen, ist es von Bedeutung, dass das
Alkalinitätssystem in wässriger Phase verzögert freigesetzt
wird. Unter den alkalisch wirkenden Stoffen sind auch

Bleichmittel, wie Natriumpercarbonat, zu verstehen. Als Mittel zur Reduzierung der Lösezeit wird eine Umhüllung mit einem Material angesehen, das selbst eine geringe Wasserlöslichkeit aufweist, wodurch eine verzögerte Freisetzung des Natriumpercarbonats ermöglicht wird. Neben organischen Hüllkomponenten werden in diesem Dokument auch Alkali- und Erdalkalimetallsulfate als geeignete Hüllkomponenten zur Verlängerung der Lösezeit angesehen. Wie die Erfinder der vorliegenden Anmeldung feststellten, lässt sich durch die genannten Sulfate als alleiniger Hüllkomponente die Lösezeit nicht in wirksamer Weise erniedrigen.

Als bevorzugte Umhüllung zwecks verzögerter Freisetzung von Natriumpercarbonat wird in der WO 97/45524 eine Umhüllung mit Natriumsilikat mit einem Modul von SiO_2 zu Na_2O im Bereich von 1,6 zu 1 bis 3,4 zu 1, insbesondere 2,8 zu 1, angesehen. Das Natriumsilikat wird in Form einer wässrigen Lösung angewandt, und das damit umhüllte Natriumpercarbonat enthält 2 bis 10 Gew.-%, insbesondere 3 bis 5 Gew.-% Natriumsilikat, bezogen auf das umhüllte Natriumpercarbonat. Anstelle von Natriumsilikat wird auch Magnesiumsilikat als geeignete Hüllkomponente zur Verzögerung der Freisetzung von Aktivsauerstoff angesehen. Hinweise, in welcher Art und Weise Natriumsilikat bzw. Magnesiumsilikat auf Natriumpercarbonat aufgebracht werden soll, lassen sich diesem Dokument nicht entnehmen. Insbesondere gibt es keinen Hinweis auf eine zweckmäßige Konzentration der zur Umhüllung von Natriumpercarbonat zu verwendenden Alkalimetallsilikatlösung. Wie einleitend bereits dargestellt, muss Natriumpercarbonat auch eine ausreichend hohe Aktivsauerstoffstabilität aufweisen, und diese wird durch eine alleinige Umhüllung mit einem Alkalimetallsilikat keinesfalls erreicht.

Auch in der EP 0 992 575 A1 wird die Möglichkeit der Verlängerung der Lösezeit von Natriumpercarbonat durch Alkalimetallsilikat gelehrt: Hierbei werden 0,5 bis 30 Gew.-% eines Alkalimetallsilikats mit dem Modul von größer 3 und kleiner 5 entweder mit Natriumpercarbonat gemischt oder in Form einer Hüllschicht auf dieses aufgebracht. Beispielfhaft besteht die Hüllschicht aus 9 Gew.-% Natriumsilikat. Zur Verbesserung der Aktivsauerstoffstabilität können zusätzlich spezielle Hydroxycarbonsäuren oder Dicarbonsäuren in einer einzigen oder in mehreren Hüllschichten angeordnet werden. In der Umhüllung können zusätzlich andere bekannte Stabilisatoren aus der Reihe Magnesiumsulfat, Natriumsulfat, Natriumcarbonat und Natriumbicarbonat anwesend sein. Je nach der Zusammensetzung der Umhüllung liegt die Lösezeit im Bereich von etwa 2 Minuten bis 300 Minuten. Aus den Beispielen wird deutlich, dass durch Verwendung einer Wasserglaslösung mit einem Modul von unter 3, die Lösegeschwindigkeit nur mäßig abgesenkt werden kann. Hinweise, in welcher Konzentration die Wasserglaslösung eingesetzt werden soll, um ein umhülltes Natriumpercarbonat mit ausreichend langer Lösezeit zu erhalten, lassen sich diesem Dokument nicht entnehmen.

Zwar lässt sich durch Aufbringen einer Alkalimetallsilikatschicht auf Natriumpercarbonat die Lösezeit verlängern, wenn eine hohe Menge an Alkalimetallsilikat als Hüllmaterial angewandt wird. Nachteilig an derart umhülltem Natriumpercarbonat ist aber, dass bei den erforderlichen hohen Einsatzmengen an Alkalimetallsilikat das aus der Umhüllung stammende Alkalimetallsilikat nicht befriedigend in der Waschlauge gelöst wird und sich somit diese „Hüllen“ auf der Wäsche als Grauschleier niederschlagen können. Derartige ungelöste

Bestandteile können auch zu unerwünschten Ablagerungen in der Waschmaschine führen.

5 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, umhüllte partikelförmige Persauerstoffverbindungen bereitzustellen, welche trotz einer nur dünnen Hüllschicht in Wasser den Aktivsauerstoff verzögert freisetzen.

10 Aufgabe ist es insbesondere, verbesserte umhüllte Natriumpercarbonatpartikel bereit zu stellen, welche bei einer möglichst geringen Alkalimetallsilikatmenge in der Umhüllung zu einer möglichst hohen Verzögerung der Freisetzung des Natriumpercarbonats in wässriger Phase führen.

15

Gemäß einer weiteren Aufgabe sollten die umhüllten Partikel, welche wie Natriumpercarbonatpartikel in feucht-warmer Umgebung leicht Aktivsauerstoff verlieren, neben der verzögerten Freisetzung eine ausreichend hohe

20

Aktivsauerstoffstabilität bei der Lagerung in einem Silo und in Gegenwart von Waschmittebestandteilen aufweisen.

25

Gemäß einer weiteren Aufgabe der Erfindung sollte ein Verfahren aufgezeigt werden, womit erfindungsgemäß umhüllte Partikel, wie insbesondere Natriumpercarbonatpartikel, in einfacher Weise zugänglich gemacht werden.

30

Gemäß einer weiteren Aufgabe sollte es möglich sein, durch Einstellung der Verfahrensparameter bei der Umhüllung der Natriumpercarbonatpartikel die Lösezeit innerhalb eines

bestimmten „Zeitfensters“ zuverlässig einzustellen, ohne dass die Einsatzmenge an Hüllmaterial erhöht wird.

5 Eine weitere Aufgabe richtet sich darauf, umhüllte Partikel von Persauerstoffverbindungen, insbesondere umhüllte Natriumpercarbonatpartikel, bereit zu stellen, die in enzymhaltigen Waschmitteln zuverlässig erst dann Aktivsauerstoff in größerer Menge freisetzen, wenn die Enzyme ihre Aufgabe erfüllt haben.

10 Es wurde überraschenderweise gefunden, dass nicht nur der Modul einer zur Beschichtung von Natriumpercarbonat zu verwendenden Wasserglaslösung sowie die Alkalimetallsilikatmenge in der Umhüllung für die
15 Lösegeschwindigkeit des umhüllten Natriumpercarbonats von Bedeutung sind, sondern auch die Konzentration an Alkalimetallsilikat in der aufzutragenden Wasserglaslösung und zusätzlich die Anordnung von mindestens zwei Hüllkomponenten, wovon eine primär für die
20 Aktivsauerstoffstabilität und die zweite für die Steuerung der Lösezeit verantwortlich ist, in mindestens zwei Hüllschichten.

25 Es wurde ferner gefunden, dass durch die Auswahl der Konzentration an Alkalimetallsilikat in der zu verwendenden Wasserglaslösung die Lösezeit bei gleicher Alkalimetallsilikatmenge in der Hüllschicht die Lösezeit in großem Umfang variiert werden kann. Bei einer festgelegten Alkalimetallsilikatmenge in der Umhüllung lässt sich die
30 Lösezeit stark erhöhen, wenn Natriumpercarbonat unter Verwendung einer wässrigen Alkalimetallsilikatlösung umhüllt wird, welche anstelle einer Alkalimetallsilikatkonzentration von beispielsweise 20

- Gew.-% eine solche von beispielsweise nur 5 Gew.-% aufweist. Unter Ausnutzung dieses überraschenden Effektes werden die zuvor genannten Aufgaben und weitere Aufgaben, wie sie sich aus der weiteren Beschreibung und den
- 5 Beispielen ergeben, gelöst.

- Gegenstand der Erfindung sind umhüllte partikelförmige Persauerstoffverbindungen, insbesondere umhüllte Natriumpercarbonatpartikel, mit verzögerter Freisetzung des
- 10 Aktivsauerstoffs in wässriger Phase, umfassend mindestens zwei Hüllschichten auf einem Kern der Persauerstoffverbindung, wobei eine innerste Schicht, welche 2 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die umhüllten Partikel, ausmacht, mindestens ein hydratbildendes
- 15 anorganisches Salz und eine äußere Schicht ein Alkalimetallsilikat mit einem Modul SiO_2 zu M_2O (M = Alkalimetall) von größer 2,5, insbesondere größer 3, enthält, dadurch gekennzeichnet, dass die äußere Schicht als Hauptkomponente 0,2 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die
- 20 umhüllten Partikel, eines Alkalimetallsilikats enthält und unter Verwendung einer Alkalimetallsilikat enthaltenden wässrigen Lösung mit einer Konzentration im Bereich von 2 bis 20 Gew.-% Alkalimetallsilikat hergestellt wurde.

- 25 Die Unteransprüche der umhüllten Partikel richten sich auf bevorzugte Ausführungsformen und insbesondere auf umhüllte Natriumpercarbonatpartikel.

- Die erfindungsgemäßen umhüllten Natriumpercarbonatpartikel können einen Natriumpercarbonatkern aufweisen, der nach
- 30 einem beliebigen Herstellungsverfahren erzeugt wurde und an sich bekannte Stabilisatoren, wie Magnesiumsalze, Silikate und Phosphate, enthalten kann. Bei den in der Praxis üblichen Herstellungsverfahren handelt es sich insbesondere

um sogenannte Kristallisationsverfahren, sowie Wirbelschicht-Sprühgranulationsverfahren. Bei den Kristallisationsverfahren werden Wasserstoffperoxid und Natriumcarbonat in wässriger Phase zu Natriumpercarbonat umgesetzt, und letzteres wird nach der Kristallisation von der wässrigen Mutterlauge abgetrennt. Während in den älteren Verfahren Natriumpercarbonat in Gegenwart einer höheren Konzentration eines Inertsalzes, wie Natriumchlorid, auskristallisiert wurde, sind inzwischen auch Verfahren bekannt, in welchen auch die Kristallisation in Abwesenheit eines Aussalzungsmittels erfolgen kann - beispielhaft wird auf die EP-A 0 703 190 verwiesen.

Bei der Wirbelschicht-Sprühgranulation zur Herstellung von Natriumpercarbonat werden eine wässrige Wasserstoffperoxidlösung und eine wässrige Sodalösung auf Natriumpercarbonatkeime, welche sich in einer Wirbelschicht befinden, aufgesprüht und gleichzeitig Wasser verdampft. Das in der Wirbelschicht heranwachsende Granulat wird insgesamt oder in klassierender Weise aus der Wirbelschicht abgezogen. Als Beispiel für die Wirbelschicht-Sprühgranulation wird auf die WO-Schrift 95/06615 verwiesen.

Schließlich kann auch Natriumpercarbonat das erzeugt wurde, durch ein Verfahren umfassend Kontaktieren von fester Soda oder einem Hydrat derselben mit einer wässrigen Wasserstoffperoxidlösung und Trocknen, Kern erfindungsgemäßer Partikel sein.

Im Hinblick auf eine hohe innere Stabilität des Natriumpercarbonatkerns in Gegenwart von Waschmittelbestandteilen ist es besonders zweckmäßig, wenn

der mittlere Partikeldurchmesser größer 0,5 mm ist und besonders bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 1 mm liegt. Zweckmäßigerweise enthält das Partikelspektrum im wesentlichen keine Partikel kleiner 0,2 mm.

5

Der Durchmesser der mindestens zweischichtig umhüllten Natriumpercarbonatpartikel ist nur wenig größer als jener des Natriumpercarbonatkerns. Im allgemeinen ist die Dicke der gesamten Umhüllung des Natriumpercarbonatkerns kleiner als 20 µm. Vorzugsweise liegt die Schichtdicke der mindestens zwei Schichten im Bereich von 2 bis 15 µm, insbesondere 4 bis 10 µm. Da die Menge der innersten Hüllschicht der erfindungsgemäß umhüllten Natriumpercarbonatpartikel in der Regel einen deutlich größeren Anteil ausmacht als die Alkalimetallsilikat enthaltende äußere Schicht, ist auch die Dicke der innersten Schicht größer als jene der Alkalimetallsilikat enthaltenden äußeren Schicht.

10

15

20

Der Begriff "Alkalimetallsilikat enthaltende äußere Hüllschicht" steht entweder für die äußerste Hüllschicht einer mindestens zwei Schichten umfassenden Umhüllung oder für eine Hüllschicht, die ihrerseits von einer oder mehreren Schichten überlagert und unterlagert sein kann.

25

Obgleich in der nachfolgenden Beschreibung analog wie dies im Stand der Technik erfolgte, von einzelnen Schichten die Rede ist, ist festzuhalten, dass die Bestandteile der übereinander liegenden Schichten zumindest im Grenzbereich ineinander übergehen können. Diese mindestens teilweise Durchdringung resultiert daraus, dass beim Beschichten von Natriumpercarbonatpartikeln, welche eine innerste Hüllschicht aufweisen, diese Hüllschicht zumindest

30

oberflächlich teilweise angelöst wird, wenn eine Lösung, welche eine Hüllkomponente(n) einer zweiten Hüllschicht enthält, aufgesprüht wird.

- 5 Das Umhüllen des Natriumpercarbonats erfolgt in an sich bekannter Weise. Im Prinzip werden die zu umhüllenden Partikel mit einer eine oder mehrere Hüllkomponenten enthaltenden Lösung möglichst gleichmäßig ein oder mehrfach kontaktiert und gleichzeitig oder anschließend getrocknet.
- 10 Beispielsweise kann das Kontaktieren auf einem Granulierteller oder in einem Mischer, wie Taumelmischer, erfolgen. Besonders bevorzugt erfolgt das Beschichten durch Wirbelschichtcoating, wobei zunächst eine erste Lösung, enthaltend die Hüllkomponente(n) zur Ausbildung
- 15 einer innersten Schicht, und anschließend eine zweite Lösung, enthaltend die Hüllkomponente(n) zur Ausbildung einer äußeren Schicht, auf das in einer Wirbelschicht befindliche Natriumpercarbonat beziehungsweise mit einer oder mehreren Schichten umhüllte Natriumpercarbonat
- 20 aufgesprüht und gleichzeitig mit dem Wirbelschichtgas getrocknet wird. Wirbelschichtgas kann ein beliebiges Gas sein, insbesondere Luft, mit einem Verbrennungsgas direkt erhitzte Luft mit einem CO_2 -Gehalt im Bereich von zum Beispiel 0,1 bis etwa 15 %, reines CO_2 , Stickstoff und
- 25 Inertgase. Zur Detailausführung des Wirbelschichtcoatings wird auf die eingangs gewürdigten Dokumente verwiesen.

- Die erfindungsgemäßen Natriumpercarbonatpartikel enthalten in der innersten Hüllschicht mindestens ein zur
- 30 Hydratbildung befähigtes anorganisches Salz. Zusätzlich hierzu kann die innerste Hüllschicht auch andere stabilisierend wirkende anorganische Salze und/oder organische Verbindungen, wie Alkalimetallsalze von Carbonsäuren oder Hydroxycarbonsäuren, enthalten. Besonders

bevorzugt enthält die innerste Hüllschicht ein oder mehrere Salze aus der Reihe der Alkalimetallsulfate, Alkalimetallcarbonate, Alkalimetallbicarbonate, Alkalimetallborate und Alkalimetallperborate. Obgleich es
5 sich bei diesen Salzen sowohl um Lithiumsalze, Natriumsalze und Kaliumsalze handeln kann, werden die Natriumsalze bevorzugt.

10 Gemäß einer alternativen Ausbildungsform kann die innerste Schicht auch Magnesiumsulfat allein oder im Gemisch mit einem oder mehreren der zuvor genannten Salze enthalten.

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform besteht die innerste Hüllschicht im wesentlichen aus Natriumsulfat
15 das zum Teil auch in hydratisierter Form vorliegen kann. Unter dem Begriff „im wesentlichen“ wird verstanden, dass zumindest in der Grenzschicht zwischen dem Natriumpercarbonatkern und der innersten Schicht auch Natriumbicarbonat oder ein Doppelsalz von
20 Natriumbicarbonat, wie Sesquicarbonat oder Wegscheider Salz, enthalten sein können.

Die innerste Hüllschicht erfindungsgemäßer umhüllter Natriumpercarbonatpartikel macht im allgemeinen 2 bis 20
25 Gew.-%, bezogen auf das umhüllte Natriumpercarbonat aus. Bei der angegebenen Hüllmenge handelt es sich um die Hülle in hydratfreier Form. Vorzugweise macht die innerste Hüllschicht 3 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 4 bis 8 Gew.-% aus, bezogen auf das umhüllte Natriumpercarbonat und
30 berechnet in nicht-hydratisierter Form. Da die innerste Hüllschicht ein hydratisierbares anorganisches Salz enthält, kann die Hüllmenge durch Lagerung in feuchter Atmosphäre durch Hydratbildung zunehmen.

Erfindungsgemäß umhüllte Natriumpercarbonatpartikel
enthalten auf der innersten Schicht ein oder mehrere äußere
Schichten. Bei einer dieser äußeren Schichten, vorzugsweise
5 handelt es sich um jene, welche unmittelbar auf der
innersten Hüllschicht angeordnet ist, handelt es sich um
die erfindungsgemäße Alkalimetallsilikat enthaltende
Schicht. Der Modul des Alkalimetallsilikats in der zum
Aufbau dieser Schicht verwendeten Alkalimetallsilikat
10 enthaltenden Lösung ist größer als 2,5 und liegt
vorzugsweise im Bereich von 3 bis 5 und besonders bevorzugt
im Bereich von 3,2 bis 4,2. Bei dem Modul handelt es sich
um das Molverhältnis von SiO_2 zu M_2O wobei M für ein
Alkalimetall steht und somit Lithium, Natrium oder Kalium
15 oder ein Gemisch von Alkalimetallen steht. Bevorzugt wird
Natriumsilikat.

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform der
Erfindung, handelt es sich bei der Alkalimetallsilikat
20 enthaltenden äußeren Schicht um eine Schicht, welche im
wesentlichen aus Alkalimetallsilikat besteht, wobei
Natriumsilikat besonders bevorzugt ist. Der Begriff
„Alkalimetallsilikat“ ist, wie sich aus der Betrachtung des
Moduls ergibt, so zu verstehen, dass hierunter alle
25 Alkalimetallsilikate zu verstehen sind, welche im Mittel
den genannten Modul ergeben. Vorzugsweise handelt es sich
bei der als Sprühlösung zu verwendenden
Alkalimetallsilikatlösung um eine sogenannte
Wasserglaslösung, insbesondere eine Natrium-
30 Wasserglaslösung.

Sofern die innerste Hüllschicht alkalisch wirkende
Bestandteile, wie Natriumcarbonat enthält, kann sich der

Modul an einer auf der innersten Hüllschicht befindlichen Alkalimetallsilikatschicht etwas erniedrigen und damit die Lösezeit verkürzen, da zumindest im Grenzbereich Wechselwirkungen zwischen den Bestandteilen der Hüllschichten nicht ausgeschlossen werden können.

Bei der Ausbildung der Alkalimetallsilikat enthaltenden Hüllschicht ist es auch möglich, als Wirbelschichtgas oder als Treibgas für die Alkalimetallsilikat enthaltende Sprühlösung ein an CO_2 angereichertes Gas oder reines CO_2 zu verwenden. Hierdurch wird während des Beschichtes der pH-Wert der Alkalimetallsilikatlösung abgesenkt, wodurch der Modul und in der Folge die Lösezeit des umhüllten Natriumpercarbonats erhöht werden.

15

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung besteht die innerste Hüllschicht aus im wesentlichen Natriumsulfat und die sich daran anschließende äußere Schicht aus im wesentlichen Natriumsilikat, dessen Modul im Bereich von 3 bis 5, vorzugsweise 3,2 bis 4,2 liegt. Besonders bevorzugt besteht die innerste Hüllschicht aus 2 bis 10 Gew.-% Natriumsulfat (berechnet hydratfrei) und die äußere Schicht aus 0,3 bis weniger als 1 Gew.-% Natriumsilikat mit dem zuvor genannten Modul, jeweils bezogen auf umhülltes Natriumpercarbonat.

30

Obgleich im Stand der Technik Natriumpercarbonatpartikel mit mindestens zwei Hüllschichten, wovon eine Hüllschicht Natriumsilikat enthält oder im wesentlichen aus Natriumsilikat besteht, bekannt sind, hatten erstmals die Erfinder der vorliegenden Anmeldung gefunden, dass die Reihenfolge der Schichtenanordnung einen wesentlichen Einfluss auf die Lösegeschwindigkeit der umhüllten

Natriumpercarbonatpartikel hat. So ist es im erfindungsgemäßen Verfahren wesentlich, dass sich die Alkalimetallsilikat enthaltende Schicht nicht unmittelbar auf dem Natriumpercarbonatkern befindet, sondern als eine
5 äußere Schicht, vorzugsweise als zweite Schicht, angeordnet ist. Bei gleicher Menge Alkalimetallsilikat und gleichem Modul sowie gleicher Konzentration der Alkalimetallsilikat enthaltenden Sprühlösung sind durch die erfindungsgemäße Schichtenanordnung Produkte erhältlich, welche wesentlich
10 langsamer Natriumpercarbonat in wässriger Phase freisetzen als Produkte mit umgekehrter Schichtenfolge, wie sie aus dem Stand der Technik bereits bekannt sind. Durch die erfindungsgemäße Anordnung der Schichten ist es somit möglich, bereits mit sehr geringer Menge
15 Alkalimetallsilikat in der Hüllschicht Produkte mit einer hohen Lösezeit zu erhalten. Im Stand der Technik war zur Erreichung der gleichen Lösezeit eine wesentlich höhere Silikatmenge erforderlich. Durch die geringere Menge an Alkalimetallsilikat bei gleichzeitig hoher Verzögerung der
20 Freisetzung des Natriumpercarbonats konnte das Problem einer Vergrauung der Wäsche vermieden werden.

Ein weiterer Vorteil der sich durch die geringe Silikathüllmenge ergibt, besteht darin, dass sich wegen der
25 sehr dünnen Alkalimetallsilikat-Hüllschicht im Rahmen des Wirbelschichtcoatings nur eine geringere Menge an Alkalimetallsilikat enthaltendem Staub entwickeln kann. Diese geringe Menge Staub kann, ohne die Eigenschaften des Natriumpercarbonats nachteilig zu verändern, in den
30 kontinuierlichen Prozess zur Herstellung von Natriumpercarbonat durch Wirbelschicht-Sprühgranulation eingeführt werden.

Im erfindungsgemäßen Verfahren kann eine Wasserglaslösung üblicher Qualität verwendet werden, das heißt, es muss
35 keine speziell gereinigte, beispielsweise an Eisen

abgereicherte, Wasserglaslösung zur Anwendung gelangen, weil sich die Alkalimetallsilikat enthaltende Hüllschicht nicht unmittelbar auf dem Natriumpercarbonatkern befindet und nur wenig Staub anfällt.

5

Es wird vermutet, dass die erfindungsgemäße Schichtenfolge eine der Ursachen ist, weshalb nur eine geringe Alkalimetallsilikatmenge erforderlich ist. Offensichtlich wird durch das Aufbringen der innersten Schicht eine gegenüber der Oberfläche des Natriumpercarbonatkerns viel glattere Oberfläche erzeugt, so dass mit einer geringen Alkalimetallsilikatmenge eine geschlossene wirksame Hüllschicht erzeugt werden kann.

10

- 15 Ein weiteres erfindungswesentliches Merkmal der umhüllten Natriumpercarbonatpartikel besteht darin, dass zur Herstellung der Alkalimetallsilikat enthaltenden äußeren Hüllschicht eine Alkalimetallsilikat enthaltende wässrige Lösung mit einer Konzentration im Bereich von 2 bis 20
- 20 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 15 Gew.-% und besonders bevorzugt 5 bis 10 Gew.-% Alkalimetallsilikat verwendet wird. Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden die erfindungsgemäßen umhüllten
- 25 Natriumpercarbonatpartikel unter Verwendung einer Natrium-Wasserglaslösung mit einer Konzentration von 2 bis 20 Gew.-%, insbesondere 5 bis 10 Gew.-%, und einem Modul im Bereich von 3 bis 5 und vorzugsweise 3,2 bis 4,2 hergestellt.

30

Schließlich wurde auch festgestellt, dass die Sprühdauer, also die Sprühdauer zur Aufbringung einer vorbestimmten Menge Alkalimetallsilikat einen Einfluss auf die Lösezeit hat: Durch Erhöhung der Sprühdauer ist es möglich, die Lösezeit zu erhöhen.

Die umhüllten Natriumpercarbonatpartikel enthalten in einer äußeren Schicht 0,2 bis 3 Gew.-% Alkalimetallsilikat mit einem Modul von größer 2,5 und bevorzugt größer 3. Eine weitere Absenkung der Alkalimetallsilikatmenge ist prinzipiell möglich, jedoch ist dann der Lösezeit erhöhende Effekt nur mäßig. In gleicher Weise ist eine Erhöhung über 3 Gew.-% Alkalimetallsilikat, beispielsweise >3 bis 5 Gew.-%, möglich, wenn für besondere Anwendungszwecke eine besonders lange Lösezeit gewünscht wird.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die umhüllten Natriumpercarbonatpartikel in einer äußeren Hüllschicht 0,2 bis 1 Gew.-% und vorzugsweise 0,3 bis weniger als 1 Gew.-%, Alkalimetallsilikat, vorzugsweise Natriumsilikat. Ein solches Produkt eignet sich in besonderer Weise zum Einsatz in enzymhaltigen festen Waschmitteln. Trotz der nur geringen Schichtdicke der Alkalimetallsilikat enthaltenden äußeren Schicht kommt es zu einer sehr wirkungsvollen Verlängerung der Lösezeit und damit verzögerten Freisetzung von Natriumpercarbonat. Bei zum Beispiel einem mittleren Korndurchmesser von 0,8 mm und einer Natriumsilikatschicht aus 0,5 bis 1 Gew.-% beträgt die Schichtdicke gleich oder weniger als 1 µm.

Besonders bevorzugte umhüllte Natriumpercarbonatpartikel, wie insbesondere solche, welche als innerste Hüllschicht Natriumsulfat und als äußere Hüllschicht 0,3 bis weniger als 1 Gew.-% Natriumsilikat enthalten, weisen eine Lösezeit von mehr als 5 Minuten, insbesondere mehr als 10 Minuten auf. Unter Lösezeit wird hierbei jene Zeit erfasst, welche zu 95 %iger Auflösung in Wasser bei 15°C bei einer

Konzentration von 2 g/l durch konduktometrische Verfolgung ermittelt wird.

5 Außer der innersten Hüllschicht und einer Natriumsilikat
enthaltenden äußeren Hüllschicht kann es zweckmäßig sein,
wenn die umhüllten Partikel auf der Alkalimetallsilikat
enthaltenden äußeren Schicht, wobei es sich vorzugsweise um
eine reine Natriumsilikatschicht handelt, eine oder mehrere
weitere Hüllschichten, welche geschlossen oder nicht
10 geschlossen sein können, aufweisen.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei
der Hüllkomponente einer äußersten Hüllschicht um ein
feinteiliges anorganisches oder organisches
15 Rieselhilfsmittel, das die Oberfläche der Partikel ganz
oder teilweise abdeckt. Durch die Anwesenheit eines
Rieselhilfsmittels wird die Gefahr eines Verbackens von
Natriumpercarbonatpartikeln, welche auf einer innersten
Hüllschicht eine Schicht aus im wesentlichen
20 Alkalimetallsilikat aufweisen, vermieden. Besonders
geeignete Rieselhilfsmittel sind feinteilige anorganische
Verbindungen aus der Reihe der Oxide, Mischoxide und
Silikate; diese Stoffe können natürlichen oder
synthetischen Ursprungs sein.

25

Besonders geeignet sind nanoskalige Stoffe, wie gefällte
und pyrogene Kieselsäuren, Aluminiumoxid und Titandioxid,
welche sowohl hydrophil als auch hydrophob sein können.
Unter den silikatischen Stoffen werden beispielhaft pyrogen
30 hergestelltes Aluminiumsilikat und Montmorillonit genannt.
Derartige Stoffe weisen eine BET-Oberfläche von
vorzugsweise 20 bis 500 m²/g, so dass nur eine sehr geringe

Einsatzmenge derartiger Stoffe zur Ausbildung einer wirksamen Hüllschicht ausreicht.

Die Herstellung der umhüllten Partikel, insbesondere der umhüllten Natriumpercarbonatpartikel, umfasst an sich bekannte Beschichtungsverfahren, vorzugsweise das Wirbelschichtcoating, wobei mindestens zwei Hüllschichten ausgebildet werden. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass man zur Herstellung einer Alkalimetallsilikat als Hauptkomponente enthaltenden äußeren Hüllschicht eine Alkalimetallsilikat enthaltende wässrige Lösung mit einer Alkalimetallsilikatkonzentration im Bereich von 2 bis 20 Gew.-% und einem Modul SiO_2 zu M_2O ($\text{M}=\text{Alkalimetall}$) von größer 2,5 verwendet und diese Lösung in einer Wirbelschicht auf Natriumpercarbonatpartikel, welche mindestens eine innerste Hüllschicht aus mindestens einer hydratbildenden Hüllkomponente aufweisen, unter gleichzeitigem Verdampfen von Wasser aufsprüht bis die äußere Schicht 0,2 bis 3 Gew.-% Alkalimetallsilikat enthält.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird eine Alkalimetallsilikatlösung mit einem Modul im Bereich von 3 bis 5 mit einem Alkalimetallsilikatgehalt im Bereich von 2 bis 15 Gew.-% und insbesondere 5 bis 10 Gew.-% zur Ausbildung der Alkalimetallsilikat enthaltenden Hüllschicht verwendet. Vorzugsweise wird eine derartige Lösung, insbesondere handelt es sich dabei um eine Natrium-Wasserglaslösung, in einer solchen Menge auf mindestens eine innerste Hüllschicht enthaltende Natriumpercarbonatpartikel aufgesprüht, bis die äußere Hüllschicht 0,3 bis 2 Gew.-% vorzugsweise 0,3 bis weniger als 1 Gew.-% Alkalimetallsilikat, insbesondere Natriumsilikat, enthält.

Um die Kapazität einer Anlage zum Wirbelsichtcoating durch die Verwendung der verdünnten Alkalimetallsilikatlösungen nicht zu sehr zu mindern, ist es möglich, die Sprühdauer
5 konstant zu halten, indem die Temperatur des Wirbelschichtgases und/oder die Strömungsgeschwindigkeit desselben erhöht werden. Allerdings ist durch diese Maßnahme die Lösezeiterhöhung gegebenenfalls nicht optimal.

10 Das Aufbringen einer geschlossenen oder nicht-geschlossenen Hüllschicht auf die Alkalimetallsilikat als Hauptkomponente enthaltende äußere Hüllschicht kann gemäß einer Ausführungsform durch übliches Wirbelschichtcoating erfolgen.

15

Gemäß einer alternativen und bevorzugten Ausführungsform lässt sich ein Rieselhilfsmittel dadurch auf mindestens zweischichtig umhüllte Natriumpercarbonatpartikel aufbringen, indem diese mit dem sehr feinteiligen
20 Rieselhilfsmittel in Kontakt gebracht werden. Die Einsatzmenge an Rieselhilfsmittel liegt vorzugsweise deutlich unter 1 Gew.-% und besonders bevorzugt unter 0,5 Gew.-%. Beispielsweise ist es möglich, das aus einer Beschichtungsanlage abgezogene umhüllte Natriumpercarbonat
25 in einem Fallrohr oder einem Rohr zur pneumatischen Förderung oder in einem Mischer mit dem pulverförmigen Rieselhilfsmittels in Kontakt zu bringen, wobei dieses an der Oberfläche der umhüllten Natriumpercarbonatpartikel adsorbiert wird.

30

Durch das erfindungsgemäße Verfahren ist es in zuverlässiger Weise möglich, umhüllte

Natriumpercarbonatpartikel zu erhalten, welche in kontrollierter Weise Natriumpercarbonat und damit Aktivsauerstoff in wässriger Phase freisetzen. Die Lösezeit des umhüllten Natriumpercarbonats kann so in gezielter Weise auf die Anwendungserfordernisse eines enzymhaltigen Waschmittels abgestimmt werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung richtet sich auf die Verwendung der erfindungsgemäßen Partikel, insbesondere der umhüllten Natriumpercarbonatpartikel als Bleichmittel in Wasch-, Bleich- und Reinigungsmitteln. Bei den Wasch-, Bleich- und Reinigungsmitteln handelt es sich insbesondere um solche, welche mindestens ein Enzym enthalten. Zweckmäßigerweise enthalten derartige Mittel 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-% und insbesondere 15 bis 25 Gew.-% des erfindungsgemäß umhüllten Natriumpercarbonats. Die erfindungsgemäß umhüllten bleichwirksamen Partikel können in an sich beliebig zusammengesetzten Wasch-, Bleich- und Reinigungsmitteln eingesetzt werden. Derartige Mittel enthalten außer der Bleichkomponente als Hauptkomponenten:

❖ Oberflächenaktive Mittel aus der Reihe der kationischen, anionischen, nicht-ionischen, amphoteren und ampholytischen oberflächenaktiven Mittel.

❖ Anorganische und/oder organische Builder, deren Hauptwirkung darin besteht, die für die Härte des Wassers verantwortlichen Metallionen zu sequestrieren beziehungsweise zu komplexieren. Beispiele sind: Zeolithe, Schichtsilikate, Polyphosphate, Aminopolyessigsäuren, Aminopolyphosphonsäuren sowie Polyoxycarbonsäuren.

- ❖ Alkalisch wirkende Komponenten, wie Alkanolamine; anorganische Elektrolyte, wie Silikate, Carbonate und Sulfate.
- ❖ Bleichaktivatoren aus der Reihe der N-Acyl-verbindungen und O-Acyl-verbindungen, wie Tetraacetylenhendi-
5 ammin (TAED) und Nonanoyloxybenzolsulfonat (NOBS).
- ❖ Enzyme, wie insbesondere Lipasen, Cutinasen, Amylasen, neutrale und alkalische Proteasen, Esterasen, Cellulasen, Pectinasen, Lactasen und Peroxidasen.
- ❖ Weitere Bestandteile der Mittel können sein, Stabilisatoren für Peroxide, wie insbesondere Magnesiumsalze, Antiredpositions-
10 mittel, optische Aufheller, Schauminhibitoren, Desinfektionsmittel, Korrosionsinhibitoren, Duftstoffe, Farbstoffe und Mittel zur Regulierung des pH-Wertes.

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele weiter verdeutlicht. Die Versuche zeigen den völlig unerwarteten Effekt der Anwendungskonzentration der
20 Natrium-Wasserglaslösung zur Ausbildung der äußeren Hüllschicht, die gleichfalls unerwartet hohe Wirkung durch eine sehr dünne Natriumsilikatschicht, den Einfluß des Moduls und der Schichtenfolge.

25 Beispiele (allgemeine Vorschrift)

Soweit nicht anders angegeben, wird Natriumpercarbonat mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 750 µm und einem Feinkornanteil (kleiner 200 µm) von im wesentlichen 0 % gemäß WO 95/19890 in einer Wirbelschicht mit einer ersten
30 Hüllschicht aus im wesentlichen Natriumsulfat umhüllt. Umhüllt wurden jeweils 1000 g Natriumpercarbonat, das eine

Hüllschicht von 6 Gew.-% Natriumsulfat, bezogen auf das umhüllte Produkt und berechnet hydratfrei. Das so umhüllte Produkt wurde in einer Wirbelschicht-Coatinganlage (Strea 1 -Aeromatic) mit einer Wasserglaslösung beschichtet, woraus
5 eine zweite Hüllschicht resultierte. Besprüht wurde bei einer Wirbelschichttemperatur von etwa 60°C. Als Wirbelschichtgas diente Luft mit einer Eingangstemperatur im Bereich von etwa 100°C. Nach dem Besprühen wurde die Zulufttemperatur etwas abgesenkt und bei einer
10 Wirbelschichttemperatur von 75°C nachgetrocknet.

Die Einsatzmengen, der Modul und die Konzentrationen an Natrium-Wasserglas, sowie die Lösezeiten in Minuten (2 g Produkt/l Wasser, 15°C, 95 % Auflösung-Bestimmung
15 konduktometrisch) sind den nachfolgenden Tabellen zu entnehmen.

Beispiele 1 bis 3

Zur Umhüllung wurde eine mit Wasser verdünnte Natrium-Wasserglaslösung (Na-WG) mit einem Modul von 3,35
20 eingesetzt. Variiert wurde die Konzentration der zu versprühenden Lösung. Zur Herstellung der Sprühlösungen wurde eine handelsübliche Na-Wasserglaslösung mit einem Feststoffgehalt von 36 Gew.-% verwendet. Das einschichtig umhüllte Natriumpercarbonat wurde jeweils mit 0,75 Gew.-%
25 Natriumsilikat (Modul 3,35) beschichtet.

Die Sprühdauer betrug in den Beispielen 1 bis 3 jeweils etwa 20 Minuten. Die Lösezeit in Abhängigkeit von der Konzentration der Sprühlösung folgt aus der Tabelle 1. Es
30 zeigt sich, dass die Löszeit mit abnehmender Na-WG-Konzentration in der Sprühlösung stark zunimmt, Natriumpercarbonat aus dem umhüllten Produkt in wässriger Phase also zunehmend stärker verzögert freigesetzt wird.

Tabelle 1:

Beispiel-Nr.	Na-WG-Konzentration (Gew.-%)	Lösezeit (Min)
1	20	8,0
2	10	14,8
3	5	19,6

Beispiele 4 bis 8

- 5 Umhüllt wurde Natriumpercarbonat, dessen Kornspektrum größer 0,4 mm war, in einer ersten Stufe mit Natriumsulfat mit ein Hüllmenge im Bereich von 3 bis 6 Gew.-%. Das so umhüllte Produkt wurde jeweils in einer zweiten Stufe unter Verwendung einer 10 gew.-%igen Natrium-Wasserglaslösung, zu
- 10 deren Herstellung eine handelsübliche Na-WG-Lösung (andere Provenienz als in den Beispielen 1 bis 3) mit einem Modul von 3,34 und einer Feststoffkonzentration von 35,6 Gew.-% eingesetzt wurde. Die Hüllschichtmenge Natriumsilikat betrug jeweils 0,75 Gew.-%. Die Ergebnisse folgen aus
- 15 Tabelle 2.

Tabelle 2:

Beispiel Nr.	1. Schicht	2. Schicht	Lösezeit (Min)
	Hüllmenge Gew.-% Na ₂ SO ₄	Hüllmenge Gew.-% Na-WG	
4 *	6	0	1,3
5	6	0,75	11,0
6	5	0,75	11,0
7	4	0,75	13,3
8	3	0,75	14,4

* nicht erfindungsgemäß

Beispiele 9 und 10

Mit 6 Gew.-% Na_2SO_4 (innerste Schicht) umhülltes Natriumpercarbonat wurde mit 1,5 bzw. 3,0 Gew.-% Natriumsilikat beschichtet. Eingesetzt wurde eine auf 10 Gew.-% Feststoffgehalt verdünnte handelsübliche Natrium-Wasserglaslösung mit einem Modul von 3,34 und einer Konzentration von 35,6 Gew.-%. Die Ergebnisse folgen in Tabelle 3.

Tabelle 3:

Beispiel-Nr.	Na-WG-Hüllmenge (Gew.-%)	Lösezeit (Min)
9	1,5	35
10	3,0	80

Beispiele 11 und 12

Natriumpercarbonat wurde zunächst mit 0,75 Gew.-% Natriumsilikat (1. Schicht) aus einer Wasserglaslösung mit einem Modul von 3,4 beschichtet und anschließend mit 6 Gew.-% Natriumsulfat (2. Schicht) beschichtet. Die Natriumsilikatschicht wurde unter Verwendung einer Sprühlösung mit 10 Gew.-% Natriumsilikat (Modul 3,4) erzeugt. Die Schichtenfolge des Beispiels B 11 ist nicht erfindungsgemäß.

Das zweischichtig umhüllte Natriumpercarbonat des erfindungsgemäßen Beispiels B 12 wurde unter Einsatz gleicher Sprühlösungen und des gleichen Natriumpercarbonats erzeugt, die Schichtenfolge war aber umgekehrt, also erfindungsgemäß. Tabelle 4 zeigt die Ergebnisse. Die

Lösezeit des nicht-erfindungsgemäßen Beispiels ist wesentlich niedriger als jene des erfindungsgemäßen Beispiels.

5 Tabelle 4:

Beispiel-Nr.	Reihenfolge der Schichten	Lösezeit (Min)
11	1. Na-WG; 2. Na ₂ SO ₄	4,1
12	1. Na ₂ SO ₄ ; 2. Na-WG	11,0

Beispiel 13:

Mit 6 Gew.-% Na₂SO₄ umhülltes Natriumpercarbonat (entsprechend Beispiel 4) wurde mit einer 10 Gew.-% Na-Wasserglaslösung, hergestellt aus handelsüblichem Na-Wasserglas mit einem Modul von 4,1 und einer Konzentration von 28,5 Gew.-%, in der Wirbelschicht unter Ausbildung einer zweiten Schicht besprüht. Die Hüllmenge der 2. Schicht betrug 0,75 Gew.-% Natriumsilikat.

15

Die Lösezeit des Produktes des Beispiels 13 betrug 21 Minuten. Die Löszeit des analog, jedoch unter Verwendung einer Na-Wasserglaslösung mit einem Modul von 3,34 hergestellten Produktes (= Beispiel 5) betrug 11 Minuten.

20 Mit zunehmendem Modul nimmt also die Lösezeit zu.

Beispiele 14 und 15:

Handelsübliches mit 6 Gew.-% Na₂SO₄ umhülltes Natriumpercarbonat (Q35 der Degussa) wurde unter Verwendung einer 5 gew.-%igen Natrium-Wasserglaslösung, hergestellt

25

aus einer handelsüblichen Na-WG-Lösung mit einem Modul von 3,2 und einer Feststoff($\text{Na}_2\text{O} + \text{SiO}_2$)-Konzentration von 32,9 Gew.-%, beschichtet. Die Hüllmenge und Lösezeiten folgen aus der Tabelle 5.

5

Tabelle 5:

Beispiel-Nr.	Na-WG-Hüllmenge (Gew.-%)	Lösezeit (Min)
14	0,75	21,5
15	0,50	14,5

Beispiele 16 bis 18

- 10 In einer Technikumsanlage wurde im 150 kg-Maßstab handelsübliches mit 6 Gew.-% Na_2SO_4 umhülltes Natriumpercarbonat (Qualität 30 und 35 der Anmelderin) unter Verwendung einer 10 gew.-%igen Natriumwasserglaslösung mit dem Modul 3,2 beschichtet. Die Beschichtung erfolgte analog dem Verfahren der US-
- 15 Patentschrift 6,239,095. Die Hüllmenge Natriumsilikat, das Partikelspektrum und die Lösezeiten folgen aus Tabelle 6.

Tabelle 6

Bei- spiel Nr.	Quali- tät	Hüll- menge (Gew.%)	Löse- zeit (min)	D ₅₀ (mm)	D ₁₀ (mm)	D ₉₀ (mm)
16	Q 30	0,75	13,0	0,55	0,35	0,90
17	Q 35	0,50	14,5	0,87	0,55	1,25
18	Q 35	0,75	21,5	0,78	0,50	1,20

5 Die erfindungsgemäßen Beispiele zeichnen sich außer durch eine verzögerte Freisetzung des Aktivsauerstoffs (Lösezeit) durch eine im wesentlichen von der innersten Schicht bestimmten hohen Aktivsauerstoffstabilität bei der Lagerung aus.

10 Tabelle 7 zeigt die Lagerstabilität der zweischichtig umhüllten Produkte der Beispiele 17 und 18 sowie des eingesetzten Q35 in einem zeolithhaltigen Vollwaschmittel - gelagert in E2-Waschmittelpaketen bei 35 °C, 80 % rel. Luftfeuchte. Durch die zweite Schicht aus Natriumsilikat
15 wird trotz der geringen Einsatzmenge und damit geringen Schichtdicke eine unerwartet hohe Stabilitätszunahme erhalten: Die Unterschiede im rel. Rest-O_a der Beispiele B17 und B18 liegen in der Schwankungsbreite des Tests, beide Produkte sind also etwa gleich stabil.

Tabelle 7:

Beispiel Nr.	2.. Schicht Na- silikat (Gew.-%)	relativer Rest-O _a (%)		TAM-Wert (µw/g)
		nach 4 Wochen	nach 8 Wochen	
Q35	0	92	69	23
17	0,50	95	84	11
18	0,75	96	82	11

Die TAM-Werte (TAM = Thermal Activity Monitor) zeigen, dass durch das Aufbringen der sehr dünnen Natriumsilikatschicht auf ein mit Natriumsulfat gecooatetes NaPc der TAM-Wert in nicht vorhersehbarer Weise sehr stark abnimmt. Die innere
5 Stabilität der umhüllten Partikel wird also deutlich erhöht.

Patentansprüche:

1. Umhüllte partikelförmige Persauerstoffverbindungen,
insbesondere umhüllte Natriumpercarbonatpartikel mit
verzögerter Freisetzung des Aktivsauerstoffs in
wässriger Phase, umfassend mindestens zwei Hüllschichten
auf einem Kern der Persauerstoffverbindung, wobei eine
innerste Schicht, welche 2 bis 20 Gew.-%, bezogen die
umhüllten Partikel, ausmacht, mindestens ein
hydratbildendes anorganisches Salz und eine äußere
Schicht ein Alkalimetallsilikat mit einem Modul SiO_2 zu
 M_2O (M = Alkalimetall) von größer 2,5 enthält,
dadurch gekennzeichnet,
dass die äußere Schicht als Hauptkomponente
Alkalimetallsilikat in einer Menge von 0,2 bis 3 Gew.-%,
bezogen auf die umhüllten Partikel, enthält und unter
Verwendung einer Alkalimetallsilikat enthaltenden
wässrigen Lösung mit einer Konzentration im Bereich von
2 bis 20 Gew.-% Alkalimetallsilikat hergestellt wurde.
2. Umhüllte Partikel nach Anspruch 1.
dadurch gekennzeichnet,
dass die äußere Schicht unter Verwendung einer
Alkalimetallsilikatlösung mit einem Modul im Bereich von
3 bis 5, insbesondere 3,2 bis 4,2 und einer
Konzentration im Bereich von 3 bis 15 Gew.-%,
insbesondere 5 bis 10 Gew.-% hergestellt wurde.
3. Umhüllte Partikel nach einem der Ansprüche 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
dass die äußere Schicht unter Verwendung einer auf 2 bis
20 Gew.-%, insbesondere 5 bis 10 Gew.-% Natriumsilikat
verdünnten Natrium-Wasserglaslösung hergestellt wurde.
4. Umhüllte Partikel nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Alkalimetallsilikat enthaltende äußere
Hüllschicht 0,3 bis weniger als 1 Gew.-%

Alkalimetallsilikat, bezogen auf die umhüllten Partikel, enthält und die Lösezeit (95 % Auflösung in Wasser bei 15 °C und 2 g/l) mehr als 5 Minuten, insbesondere mehr als 10 Minuten, beträgt.

- 5 5. Umhüllte Partikel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die innerste Hüllschicht 2 bis 10 Gew.-%, berechnet hydratfrei und bezogen auf die umhüllten Partikel, ausmacht und im wesentlichen aus einem oder mehreren
- 10 Salzen aus der Reihe der Alkalimetallsulfate, Alkalimetallcarbonate, Alkalimetallbicarbonate, gemischten Salzen von Natriumbicarbonat, Alkalimetallborate und Alkalimetallperborate besteht.
- 15 6. Umhüllte Partikel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass sie zwei oder drei Hüllschichten aufweisen, wobei die innerste Schicht im wesentlichen aus Natriumsulfat und eine darüber liegende Schicht im wesentlichen aus Natriumsilikaten mit einem Modul im Bereich von 3 bis 5
- 20 besteht.
- 25 7. Umhüllte Partikel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die innerste Schicht aus im wesentlichen 2 bis 10 Gew.-% Natriumsulfat und eine im wesentlichen aus Natriumsilikaten bestehende äußere Schicht 0,3 bis weniger als 1 Gew.-%, jeweils bezogen auf die umhüllten Partikel, ausmacht.
- 30 8. Umhüllte Partikel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie auf einer Alkalimetallsilikat enthaltenden oder bevorzugt im wesentlichen daraus bestehenden äußeren Schicht eine oder mehrere weitere geschlossene oder teilweise offene Hüllschichten aufweisen

9. Umhüllte Partikel nach Anspruch 8,
dadurch gekennzeichnet,
dass sie auf ihrer Oberfläche ein feinteiliges
anorganisches oder organisches Rieselhilfsmittel,
insbesondere ein Rieselhilfsmittel aus der Reihe
gefällter und pyrogener Kieselsäuren, welche hydrophil
oder hydrophob sein können, Aluminiumoxid, Titandioxid,
Aluminiumsilikat und Montmorillonit, enthalten.
10. Umhüllte Partikel nach einem der Ansprüche 1 bis 9,
dadurch gekennzeichnet,
dass sie einen mittleren Partikeldurchmesser von 0,5 bis
1 mm und größer als im wesentlichen 0,2 mm aufweisen und
durch Wirbelschichtcoating umhüllt wurden.
11. Verfahren zur Herstellung von umhüllten partikelförmigen
Persauerstoffverbindungen, insbesondere umhüllten
Natriumpercarbonatpartikeln, gemäß einem der Ansprüche 1
bis 10,
umfassend Beschichten der zu umhüllenden Partikel, wie
insbesondere Natriumpercarbonatpartikel, wobei die
Partikel mit einer mindestens eine Hüllkomponente
enthaltenden wässrigen Lösung kontaktiert und getrocknet
werden und mindestens zwei Hüllschichten gebildet
werden,
dadurch gekennzeichnet,
dass man zur Herstellung einer Alkalimetallsilikat als
Hauptkomponente enthaltenden äußeren Hüllschicht eine
Alkalimetallsilikat enthaltende wässrige Lösung mit
einer Alkalimetallsilikatkonzentration im Bereich von 2
bis 20 Gew.-% und einem Modul SiO_2 zu M_2O (M-
Alkalimetall) von größer 2,5 verwendet und diese Lösung
auf Partikel, welche mindestens eine innerste
Hüllschicht aus mindestens einer hydratbildenden
Hüllkomponente aufweisen, unter gleichzeitigem oder
nachfolgendem Verdampfen von Wasser aufsprüht bis die

äußere Schicht 0,2 bis 3 Gew.-% Alkalimetallsilikat enthält.

12. Verfahren nach Anspruch 11,
dadurch gekennzeichnet,
5 dass man eine Alkalimetallsilikatlösung, insbesondere eine Natrium-Wasserglaslösung, mit einem Gehalt von 3 bis 15 Gew.-%, insbesondere 5 bis 10 Gew.-% Alkalimetallsilikat aufsprüht.
- 10 13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12,
dadurch gekennzeichnet,
dass man auf Natriumpercarbonatpartikel eine innerste Schicht aus 3 bis 10 Gew.-% von im wesentlichen Natriumsulfat, berechnet hydratfrei und bezogen auf das umhüllte Natriumpercarbonat, aufbringt und dann eine im
15 wesentlichen Natriumsilikat mit einem Modul im Bereich von 3 bis 5 enthaltende Natrium-Wasserglaslösung mit einer Konzentration an Natriumsilikat im Bereich von 5 bis 10 Gew.-% aufsprüht und das Besprühen nach Aufbringen 0,2 bis 3 Gew.-%, insbesondere von 0,3 bis
20 weniger als 1 Gew.-% Natriumsilikat beendet.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 13,
dadurch gekennzeichnet,
dass man die Alkalimetallsilikat enthaltende äußere Schicht durch Wirbelschichtcoating auf die mindestens
25 eine innerste Hüllschicht aufweisende Partikel aufbringt.
15. Verfahren nach einem der Anspruch 11 bis 14,
dadurch gekennzeichnet,
30 dass man das mit einer innersten Schicht aus mindestens einem hydratisierbaren Salz und einer äußeren Schicht aus Alkalimetallsilikaten als Hauptkomponente beschichtete Natriumpercarbonat mit einem pulverförmigen anorganischen Rieselhilfsmittel in wirksamer Menge in Kontakt bringt.

16. Verwendung von umhüllten Persauerstoffverbindungen, insbesondere umhüllten Natriumpercarbonatpartikeln, hergestellt gemäß einem der Ansprüche 1 bis 15 oder nach einem der Ansprüche 11 bis 14 als Bleichkomponente in
5. Bleich-, Wasch- und Reinigungsmitteln, insbesondere solchen, in welchem Natriumpercarbonat in wässriger Phase verzögert freigesetzt werden soll.

**Umhüllte Persauerstoffverbindungen mit kontrollierter
Freisetzung, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre
Verwendung**

Zusammenfassung:

- 5 Die Erfindung betrifft umhüllte Persauerstoffverbindungen, insbesondere umhüllte Natriumpercarbonatpartikel, mit verzögerter Freisetzung des Aktivsauerstoffs (= erhöhte Lösezeit)

- 20 Erfindungsgemäße Partikel enthalten eine innerste Hüllschicht, enthaltend mindestens ein hydratbildendes anorganisches Salz, und eine äußere Hüllschicht, enthaltend 0,2 bis 3 Gew.-% Alkalimetallsilikat mit einem Modul von größer 2,5, insbesondere 3 bis 5, wobei die äußere Schicht
15 unter Verwendung einer Alkalimetallsilikatlösung mit einer Alkalimetallsilikat-Konzentration im Bereich von 2 bis 20 Gew.-% hergestellt wurde.

- 20 Durch Erniedrigung der Alkalimetallsilikatkonzentration in der zu verwendenden Lösung kann bei gleicher Hüllmenge die Lösezeit erhöht werden. Durch die Schichtenfolge und die Konzentration der Lösung kann bei geringer Alkalimetallsilikatmenge die Lösezeit stark erhöht werden.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.